AMEA-nın Xəbərləri (biologiya və tibb elmləri), cild 69, №2, səh. 37-39 (2014)

Обнаружение 7-Деметилсуберозина В Смоле Корней *Ferulago setifolia* C.Koch

Г.Б. Искендерова, С.В.Серкеров*

Институт ботаники НАНА, Бадамдарское шоссе, 40, Баку AZ1073;Азербайджан;
**E-mail: s.serkerov@mail.ru*

Из смолы корней *Ferulago setifoli*а C.Koch методом колоночной хроматографии выделено кристаллическое вещество состава $C_{14}H_{14}O_3$ с т.пл. 134-135ºC (из смеси гексана с хлороформом). На основании химических и спектральных данных (ИК-, ЯМР^{1}Н, ^{13}С, ^{13}С Dept 135) как исходного, так и его ацетилпроизводного доказано, что вещество имеет строение 7-окси-6–изопентенил-кумарина (7-деметилсуберозин).

Ключевые слова: *Apiaceae, Ferulago, хроматография, спектроскопия, химический сдвиг.*

ВВЕДЕНИЕ

Род *Ferulago* C.Koch (*Apiaceae* Lindl.) во флоре Азербайджана представлен двумя видами: *Ferulago setifolia* C.Koch и *F.galbanifera* (Mrll.) Koch. (=*F.daghestanica* Schischk.) (Растительные ресурсы СССР, 1988; Кузнецова, 1967).

F.setifolia (ферулаго щетинолистный) в химическом отношении мало изучен. Согласно литературным данным плоды содержат эфирное масло, а корни на Кавказе применяют при скрофулезе и при лихорадке (Растительные ресурсы СССР, 1963; 1988).

Из других видов рода *Ferulago* выделены ряд кумаринов, характерных и для родов *Heracleum*, *Prangos* и др. Например, оксипейцеданин, изооксипейцеданин, императорин, бергаптен, пранчимгин и др. (Растительные ресурсы СССР, 1963; Андрианова и др., 1975; Перельсон и др., 1975; Серкеров и др., 1976).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом для изучения послужили мелкоизмельчённые, воздушно-сухие корни *Ferulago setifolia* C.Koch, собранные в фазе зрелого плодоношения в Нахичеванской АР (Азербайджан). Гербарные экземпляры были определены А.Ш.Ибрагимовым и хранятся в гербарных коллекциях Института Ботаники НАН Азербайджана.

Сумму экстрактивных веществ получили методом экстракции корней растения (420,0 г) ацетоном (трижды, каждый раз по три дня). Получено 17,64 г экстрактивных веществ. Выход составил 4,2%.

Вещества в индивидуальном состоянии выделили методом колоночной (h=66 см, d=2,5 см) хроматографии (10,0 г) на нейтральной окиси алюминия III–IV степени активности (по Брокману). Объем каждой фракции 100 мл.

Хроматографическую колонку элюировали гексаном, смесью гексана с бензолом (2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:8), бензолом, смесью бензола с хлороформом (5:1, 3:2, 1:1) и хлороформом.

Из фракций 97-127, элюируемых бензолом, выделили кристаллическое вещество состава $C_{14}H_{14}O_3$ и т.пл. 134-135ºC.

Температуру плавления кристаллических веществ определяли на столике Боэтиуса. ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Specord» в вазелиновом масле.

Спектры ЯМР ^{1}Н и ^{13}С снимали «Bruker-300» с резонансной частотой 300 МГц для ^{1}Н и 75 МГц для ядер ^{13}С. Растворитель – DMSO-d_6. Химические сдвиги даны по δ-шкале. Внутренний стандарт ТМС. Условные обозначения сигналов: с – синглет, д – дублет, т – триплет, к – квартет, м – мультиплет.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проводя элюирование хроматографической колонки системой растворителей, указанных в разделе «Материалы и методы» настоящей работы, из фракций 97-127, элюируемых бензолом, выделили индивидуальное вещество состава $C_{14}H_{14}O_3$ и т.пл. 134-135ºC (из смеси хлороформа с гексаном).

В области характеристических частот ИК-спектра вещества найдены полосы поглощения гидроксильной группы (3445 см$^{-1}$), карбонила δ-лактонного цикла (1700 см$^{-1}$) и ароматической системы (1625, 1605, 1560 см$^{-1}$).

В ^{13}С ЯМР-спектре (Рисунок) исследуемого соединения, снятом с полным подавлением спин-спинового взаимодействия проявляются 14 синглетных сигналов, принадлежащих к 14 атомам углерода. Из них 2 сигнала (20,05 и 25,00 м.д.)

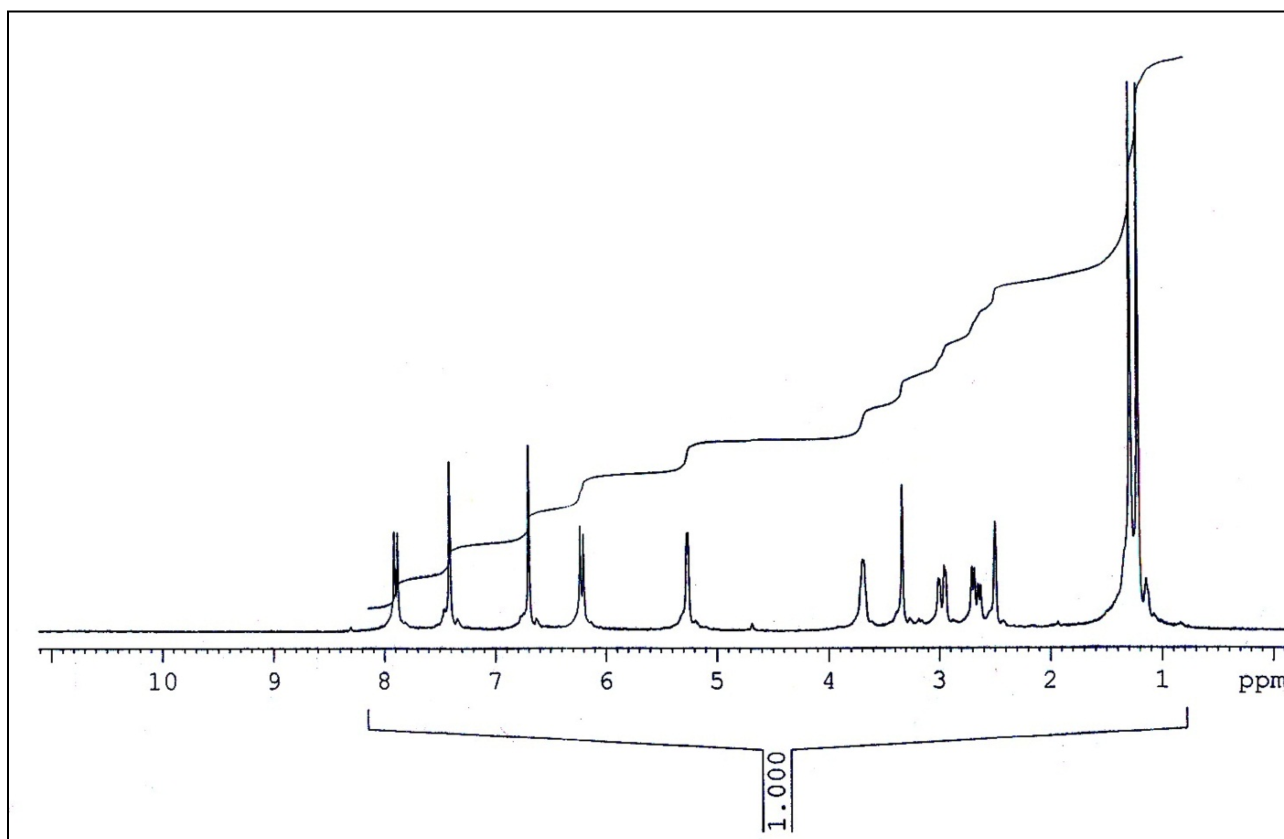
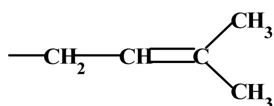


Рис. 1. ^{13}C ЯМР-спектр исследуемого вещества.

свидетельствуют о наличии в молекуле двух метильных групп. Сигнал при 30,00 м.д. соответствует единственному метиленовому атому углерода.

Сигналы при 68,00 и 78,00 м.д., принадлежащие, соответственно, –CH– и –C= атомам углерода наряду с синглетами двух метильных и одного метинового атомов углерода, свидетельствуют о присутствии в боковой цепи соединения группировки, состоящий из пяти атомов углерода:



Синглетные сигналы при 102,00; 112,00; 130,00 и 145,00 м.д. отнесены к протонированным атомам углерода (C-3, C-4, C-5 и C-8), а четыре сигнала при 118,00; 154,00; 158,00 и 162,00 м.д. к непротонированным атомам углерода (C-6, C-7, C-9 и C-10) ароматической системы вещества.

Данные ^{1}H ЯМР спектра исследуемого вещества находятся в полном согласии с таковыми ^{13}C спектра. Так, ^{1}H ЯМР спектр последнего обнаруживает два синглета метильных групп при 1,20 и 1,30 м.д. Однопротонные два дублета дублетов при 2,65 (J_1=4,14 и J_2=17,00 Гц, 1H) и 2,95 м.д. (J_1=4,14 и J_2=17,00 Гц, 1H) характеризуют метиленовую группу, взаимодействующую с одним протоном метиновой группы.

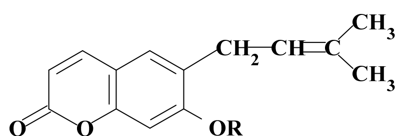
Однопротонный триплет при 5,25 м.д. (J=4,14 Гц) принадлежит метиновой группе, взаимодействующей с протонами метиленовой группы.

Эти данные еще раз доказывают присутствие в молекуле группировки, состоящей из пяти атомов углерода ($–CH_2–CH=C(CH_3)_2$).

Четыре синглета, обнаруженные в слабом магнитном поле спектра при 6,20 (д., J=9,65 Гц, H-4), 6,70 (с., H-8), 7,40 (с., H-5), 7,90 м.д. (д., J=9,65 Гц, H-3) позволяют характеризовать исследуемое вещество как 6,7-замещенное производное кумарина.

Для того, чтобы установить число гидроксильных групп, вещество ацетилировали. При этом получено моноацетилпроизводное состава $C_{16}H_{16}O_4$(II). Образование моноацетилпроизводного подтверждают спектры ^{13}C и ^{13}C Dept 135 последнего, которые в области метильных групп обнаруживают три синглета (22,00; 23,00; 25,00 м.д.) взамен двух в исходном соединении.

Таким образом, на основании вышеприведенных данных исследуемому соединению предложено строения 7-окси-6-изопентенилкумарина (7-деметилсуберозина):



I: R=H; II: R=− CO −CH3

Необходимо отметить, что 7-окси-6-изопентенилкумарин был впервые выделен из древесины *Chloroxylon swrefenia* DC (*Rutaceae*) (Кузнецова, 1967), из корней же *Ferulago setifolia* C.Koch 7-деметилсуберозин выделен впервые нами.

ВЫВОДЫ

1. Из смолы корней *Ferulago setifolia* C.Koch методом хроматографии на колонке с окисью алюминия выделено вещество состава $C_{14}H_{14}O_3$ с т.пл. 134-135ºC
2. На основании химических и спектральных (ИК-, ^1H,^{13}C ЯМР, Dept 135) данных установлено, что ему соответствует строение 7–окси–6–изопентенилкумарин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Андрианова В.Б., Скляр Ю.Е. Кимяков М.Г. (1975) Кумарины корней *Ferulagoturcomanica.* Химия природных соединений. **4:** 514.

Кузнецова Г.А. (1967) Природные кумарины и фурокумарины. Л., Наука: 248 с.

Перельсон М.Е., Щейнкер Ю.Н., Савина А.А. (1975) Спектры и строение кумаринов, хромонов и ксантонов. М.: 232 с.

Растительные ресурсы СССР (1963) Пряно-ароматические растения СССР и их использование в пищевой промышленности. Под ред.М.М.Ильгина и С.П. Суржина. М.: 431 с.

Растительные ресурсы СССР (1988) Цветковые растения, их химический состав, использование семейства *Rutaceae-Elaeagnacea*. Л.: Наука, 360 с.

Серкеров С.В., Каграманов А.А., Аббасов Р.М. (1976) Кумарины *Ferulago turcomanica*. Химия природных соединений. **1:** 94.

Ferulago setifolia **C.Koch Bitkisinin Köklərinin Qətranında7-Demetilsuberozinin Aşkar Edilməsi**

G.B. İskəndərova, S.V. Sərkərov

AMEA Botanika İnsitutu

*Ferulago setifoli*a C.Koch (*Apiaceae* Lindl.) bitkisinin meyvələmə fazasında tolpanan köklərinin qətranından sütunlu xromatoqrafiya metodu ilə tərkibi $C_{14}H_{14}O_3$, ə.t. 134-135ºC (heksan-xloroform qarışığından) olan kristallik maddə ayrılmışdır. Həm ilkin maddənin, həm də onun asetil törəməsinin kimyəvi və spektral (İQ-, NMR ^1H, ^{13}C, ^{13}C Dept 135) məlumatları əsasında sübut edilmişdir ki, tədqiq olunan maddə 7-oksi-6–izopentenil kumarin (7-demetilsuberozin) quruluşuna malikdir.

Ключевые слова:*Apiaceae, Ferulago, xromatoqrafiya, spektroskopiya, kimyəvi sürüşmə*

Detection of 7-Demethylsuberozine in Resin of Roots of *Ferulago setifolia* C.Koch

G.B.Iskenderova, S.B.Serkerov

Institute of Botany, ANAS

A crystalline substance with composition of $C_{14}H_{14}O_3$ and m.p.of 134-135ºC (from hexane-chloroform) has been isolated by column chromatography from the rezin of roots of *Ferulago setifolia* C.Koch (*Apiaceae* Lindl.) collected in the phase of fruiting. On the basis of chemical and spectral data (IR-, ^1H-, ^{13}C-, ^{13}C Dept 135 NMR) of an initial substance and its acetyl derivative it was proved that the substance has a structure of 7-hydroxy-6-izopentenilcoumarin (7-demethylsuberozine).

Key words: *Apiaceae, Ferulago, chromatography, spectroscopy, chemical shift*